

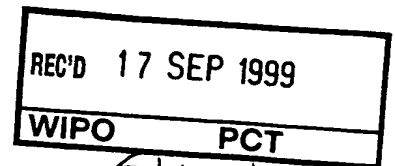
PCT/JP99/04235

07.09.99

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP 99/4235



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 3月17日

出 願 番 号

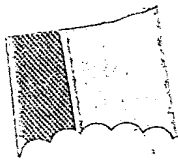
Application Number:

平成11年特許願第072091号

出 願 人

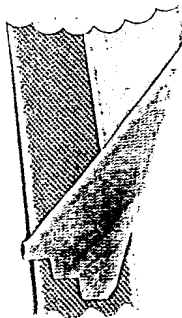
Applicant(s):

旭化成工業株式会社



PRIORITY
DOCUMENT

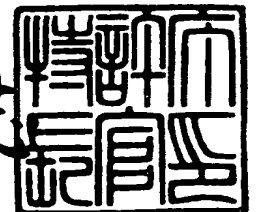
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



1999年 8月16日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3057506

【書類名】 特許願

【整理番号】 11P185

【提出日】 平成11年 3月17日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 D01F 1/02

D01F 6/30

【発明者】

【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町 6 丁目 4 1 0 0 番地 旭化成工業株式会社内

【氏名】 加藤 仁一郎

【発明者】

【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町 6 丁目 4 1 0 0 番地 旭化成工業株式会社内

【氏名】 森田 徹

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成工業株式会社

【代表者】 山本 一元

【代理人】

【識別番号】 100103436

【弁理士】

【氏名又は名称】 武井 英夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100068238

【弁理士】

【氏名又は名称】 清水 猛

【選任した代理人】

【識別番号】 100095902

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 穰

【選任した代理人】

【識別番号】 100108693

【弁理士】

【氏名又は名称】 鳴井 義夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033396

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリケトン溶液及びそれを用いた繊維

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 繰り返し単位の 90 重量%以上が一酸化炭素とオレフィンの交互共重合体であるポリケトンの溶液において、溶剤が少なくとも 1 種のハロゲン化亜鉛と、更に該ハロゲン化亜鉛以外の金属塩であって 50℃の水に 1 重量%以上溶解する少なくとも 1 種の金属塩を含有する水溶液であることを特徴とするポリケトン溶液。

【請求項 2】 ハロゲン化亜鉛以外の金属塩であって 50℃の水に 1 重量%以上溶解する少なくとも 1 種の金属塩が、ハロゲン化アルカリ金属及び／又はハロゲン化アルカリ土類金属であり、ポリケトンの濃度が 0.005～70 重量%であることを特徴とする請求項 1 記載のポリケトン溶液。

【請求項 3】 少なくとも 1 種のハロゲン化亜鉛と、少なくとも 1 種のハロゲン化アルカリ金属及び／又はハロゲン化アルカリ土類金属の重量比が 98/2～50/50 であって、溶剤中のハロゲン化亜鉛の濃度が 30～75 重量%であることを特徴とする請求項 2 記載のポリケトン溶液。

【請求項 4】 ポリケトンが、その繰り返し単位の 95 重量%以上が一酸化炭素とオレフィンの完全交互共重合体からなるポリマーであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のポリケトン溶液。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれかに記載のポリケトン溶液を紡口ロ金から押し出し、続いて得られた繊維状物から実質的にハロゲン化亜鉛及び該ハロゲン化亜鉛以外の金属塩であって 50℃の水に 1 重量%以上溶解する金属塩を除去した後、0～300℃の範囲で延伸することを特徴とする繊維の製造方法。

【請求項 6】 請求項 5 記載の繊維の製造方法によって得ることを特徴とするポリケトン繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はポリケトン溶液及びそれを用いた繊維に関する。更に詳しくは、ポリ

ケトンを高濃度に溶解させても溶液粘度が低く、高濃度ポリマー溶液を用いることにより生産性の高い湿式紡糸が可能となるのと同時に、得られた繊維の着色の程度が低く、強度、弾性率に優れ、湿式紡糸に最適なポリケトン溶液及びそれを用いた繊維に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

一酸化炭素とエチレン、プロピレンのようなオレフィンとをパラジウムやニッケルなどといった遷移金属錯体を触媒として用いて重合させることにより、一酸化炭素と該オレフィンが実質完全に交互共重合したポリケトンが得られることが知られている（工業材料、12月号、第5ページ、1997年）。ポリケトンを生産資材用繊維として応用する検討が多くの研究者によってなされ、高強度、高弾性率、高温での寸法安定性、接着性、耐クリープ特性を生かしてタイヤコード、ベルト等の補強繊維、コンクリート補強用繊維といった複合材料用繊維への応用が期待されている。

上記の用途に最も適したポリケトンは、高度な繊維物性を発現できるという観点から実質的に一酸化炭素とエチレンのみからなるポリケトン〔ポリ（1-オキソトリメチレン）、以下、ECOと略記する〕であるが、このポリマーはゲル化しやすいために熔融紡糸はできず、湿式紡糸でしか得ることができない。

【0003】

ECOを湿式紡糸する場合、用いる溶媒としてはヘキサフルオロイソプロパノールやm-クレゾール、レゾルシン／水といったフェノール系溶剤、レゾルシン／カーボネートといった有機溶剤が知られている（特開平2-112413号公報、特開平4-228613号公報、特表平7-508317号公報、特表平8-507328号公報）。しかしながら、これらの溶剤はいずれも毒性、可燃性が高く、用いる凝固溶剤にもメタノールやアセトンといった可燃性溶剤を使用せざるを得ないので、高価な防爆施設を備えた紡糸設備が必要となる他、これらの溶剤はいずれも高価でありわずかな回収ロスでさえ紡糸コストを大幅に上昇させるといった欠点を有する。また、これらの溶剤はECOに対する溶解性が悪く、溶解操作が極めて困難であるといった欠点があった。

【0004】

これに対し、本発明者らは塩化亜鉛に代表されるハロゲン化亜鉛塩水溶液がポリケトンに対して極めて優れた溶剤になることを見出し特許出願している（特願平10-236595号）。

すなわち、ハロゲン化亜鉛水溶液は、安価、不燃、低毒性であり、かつポリケトンを容易に溶解させることが可能であり、得られたポリマー溶液は優れた曳糸性を示すために従来の問題が解決できるのである。

【0005】

しかしながら、ハロゲン化亜鉛水溶液を用いたポリケトン溶液についても、工業化検討を進める段階において、問題があることが判明した。確かにハロゲン化亜鉛水溶液はポリケトンの優れた溶剤となるが、得られたポリマー溶液の粘度が高くなりすぎる傾向にあるために、ポリマー濃度を高めると脱泡が困難になったり、高粘度溶液を調整するための高価で特殊な押出機や溶解装置が必要となるという欠点があった。また、水系の凝固浴に通して凝固を行った場合、水分を含んだ状態の凝固糸の強度が低いために、糸切れが起こしやすい傾向にあることがわかった。更に、ハロゲン化亜鉛水溶液にポリケトンを溶解させると、溶液が黄色みを帯び、時間と共にその着色の程度がひどくなることがわかった。このようなポリマー溶液の着色は、繊維の着色に繋がるために、得られた繊維の品位を低下させる要因となる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとしている課題は、ハロゲン化亜鉛水溶液の優れた溶解性を維持しつつ、得られたポリマー溶液の溶液粘度を低下することが可能であり、凝固糸の強度が高く糸切れが起こりにくいために安定な紡糸が可能であり、更にポリマー溶液の着色を抑制し得る、湿式紡糸に適したポリケトン溶液を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の問題を解決するために、検討を進めた結果、ハロゲン化

亜鉛水溶液に特定の水溶性の塩を添加させると上記の問題が解決できることを見出した。

すなわち、ハロゲン化亜鉛と特定の水溶性の塩を含有する水溶液をポリケトン
の溶剤として用いると、ポリマー溶液の粘度が高くなりすぎる傾向がなく、ポリ
マー濃度を高めることにより脱泡が困難になったり、高粘度溶液を調整するた
めの高価で特殊な押出機や溶解装置を必要としない。また、水系の凝固浴に通して
凝固を行う場合、糸切れが起こりにくく、ポリマー溶液が着色しにくく、得られ
た繊維の品位を低下させないことを見出し本発明に到達した。

【0008】

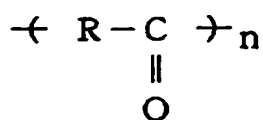
すなわち、本発明は、繰り返し単位の90重量%以上が一酸化炭素とオレフィ
ンの交互共重合体であるポリケトンの溶液において、溶剤が少なくとも1種のハ
ロゲン化亜鉛と、更に該ハロゲン化亜鉛以外の金属塩であって50℃の水に1重
量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩を含有した水溶液であることを特徴と
するポリケトン溶液を提供するものである。

本発明に用いるポリケトンは、繰り返し単位の90重量%以上が一酸化炭素と
オレフィンとが交互共重合してなるポリケトンである。10重量%未満の範囲で
ポリケトン以外の繰り返し単位を含有していてもよい。繊維としての強度、弾性
率、接着性、寸法安定性、耐クリープ性、耐光性が優れるという点で、下記の構
造式(1)に示す一酸化炭素とオレフィンが交互共重合してなるポリケトンが特
に好ましい。

【0009】

【化1】

構造式(1)



ここで、Rはアルキレン基を示す。

【0010】

すなわち、この好ましいポリケトンは、カルボニル基がオレフィン由来のアル
キレン基と交互に配列されているポリマーである。このポリマー中には部分的に

カルボニル基同士、アルキレン基同士が繋がっていてもよいが、90重量%以上が一酸化炭素とオレフィンの完全交互共重合体、すなわち、アルキレン基の次にはカルボニル基が結合し、そのカルボニル基の次にはアルキレン基が結合する交互共重合体からなるポリケトンであることが耐熱性、耐光性を向上させる観点から好ましい。もちろん、ポリマー中の一酸化炭素とオレフィンが完全交互共重合した部分の含有率は高ければ高いほどよく、好ましくは97重量%以上であり、最も好ましくは100重量%である。

【0011】

また、本発明に用いるポリケトンは、一酸化炭素と、1種のオレフィンとのコポリマーであっても、2種以上のオレフィンとの共重合ポリマーであってもよい。用いるオレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ドデセン、スチレン、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル、ウンデンセン酸、ウンデセノール、6-クロロヘキセン、N-ビニルイロリドン等が挙げられる。これらのオレフィンから得られるポリケトンとしては、実質的に一酸化炭素とエチレンのみの完全交互共重合単位から構成されるポリケトンが、高強度、高弾性率、高温での寸法安定性が優れるという観点から最も好ましい。また、本発明の溶剤への溶解性が特に優れているという観点から、ポリケトンを構成するオレフィンとして3~10モル%、好ましくは4~8モル%のプロピレンを含んだ、一酸化炭素とエチレンの交互共重合単位と一酸化炭素とプロピレンの交互共重合単位とが混在した共重合ポリケトンが好ましい。

【0012】

また、これらのポリケトンには、必要に応じて酸化防止剤、ゲル化抑制剤、艶消し剤、難燃剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤、金属石鹼等の添加剤を含有してもよい。

本発明で使用するポリケトンは極限粘度が0.3以上であることが好ましい。これは、極限粘度が0.3未満では分子量が低すぎて繊維化することが困難となるからである。得られる繊維の強度と溶解性、紡糸性の兼ね合いから、好ましくは0.5~15、最も好ましくは2~10の範囲である。

【0013】

本発明で用いる少なくとも1種のハロゲン化亜鉛は、例えば、塩化亜鉛、臭化亜鉛、沃化亜鉛等が挙げられる。これらのハロゲン化亜鉛は純度が高ければ高いほどよく、好ましくは90重量%以上であり、更に好ましくは95重量%以上である。特に、回収再使用する場合の回収のしやすさ、安定性、価格を考慮すると、特に塩化亜鉛が好ましい。また、少なくとも1種のハロゲン化亜鉛と定義しているように、複数の種類のハロゲン化亜鉛を組み合わせて使用してもよい。これらのハロゲン化亜鉛は、結晶水を持った状態で使用しても何ら差し支えない。

【0014】

本発明に用いる50℃の水に1重量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩とは、50℃の水に1重量%以上溶解する金属塩であれば特に制限はなく、典型的金属元素または遷移金属元素のハロゲン化塩、硫酸塩、リン酸塩、硝酸塩等の無機金属塩、酢酸塩、ギ酸塩、スルホン酸塩等の有機金属塩のいずれでもよいが、ハロゲン化亜鉛と陰イオン元素を共通にすると回収しやすいという利点を有することから、亜鉛以外の金属のハロゲン化金属塩が好ましい。また、金属の種類としては、得られるポリマー溶液の溶液粘度低下の程度が大きいという観点から、ハロゲン化アルカリ金属及び／又はハロゲン化アルカリ土類金属が好ましい。この場合も、回収をしやすくするという観点から、ハロゲン化亜鉛に用いたハロゲンと同じハロゲンを陰イオンに用いることが好ましく、特に塩化物が好ましい。

【0015】

好ましい金属塩の具体例としては、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化リチウム、塩化バリウム、臭化ナトリウム、臭化カルシウム、臭化リチウム、臭化バリウム、沃化ナトリウム、沃化カルシウム、沃化リチウム、沃化バリウム等が挙げられ、ポリマー溶液の粘度低下の大きさ、紡糸の安定性、得られる繊維の着色が少なさ、回収のしやすさ、金属塩の安定性、コストの観点から特に塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化バリウムが好ましく、特に塩化ナトリウムが好ましい。また、少なくとも1種の金属塩と定義しているように、複数の種類の金属塩を組み合わせて使用してもよい。

【0016】

本発明で用いる溶剤は、少なくとも1種のハロゲン化亜鉛と、該ハロゲン化亜鉛以外の金属塩であって50℃の水に1重量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩を含有した水溶液であることが必要である。ハロゲン化亜鉛水溶液はポリケトンの優れた溶剤となるが、このままでは得られたポリマー溶液の粘度が高すぎたり、溶液が容易に着色したりする。そこで、更に50℃の水に1重量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩をこれに添加すると、ポリマー溶液の溶液粘度が大幅に低下すると同時に、着色が抑制される。

【0017】

溶剤中に含まれる少なくとも1種のハロゲン化亜鉛の使用量としては、溶解性の良さから30～75重量%が好ましく、特に好ましくは45～70重量%である。また、ハロゲン化亜鉛と、該ハロゲン化亜鉛以外の金属塩であって50℃の水に1重量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩との比は、ポリマー溶液粘度の低下と着色の抑制の観点からの98/2～50/50が好ましく、特に好ましくは90/10～66/34の範囲である。この溶液中の少なくとも1種のハロゲン化亜鉛と、該ハロゲン化亜鉛以外の金属塩であって50℃の水に1重量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩は、溶液中で反応していてもよい。例えば、塩化亜鉛と塩化ナトリウムを用いた場合、溶解条件によっては4塩化亜鉛錯体を形成するが、このような状態であってもよい。また、溶剤に用いる水については、工業的に用いることができるものであれば特に制限はなく、飲料水、硬水、軟水、イオン交換処理した水、川水等任意のものが使用できる。更に、本発明の目的を阻害させない範囲、通常は溶剤中の50重量%以内で、水以外の溶剤、例えば、メタノール、エタノール、エチレングリコール、アセトン、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等の有機溶剤を含有してもよい。

【0018】

本発明のポリケトン溶液中のポリマー濃度については特に制限はないが、通常0.005～70重量%である。ポリマー濃度が0.005重量%未満では、濃度が低すぎて繊維の製造コストが高くなりすぎ、また70重量%を越えると、ポリマーの溶解が極めて困難になる。溶解性、繊維の製造コストの観点から好まし

くは0.5～40重量%、更に好ましくは1～30重量%の範囲である。

また、本発明のポリケトン溶液中には、本発明の目的を阻害しない範囲で任意の添加物を含有してもよい。そのような添加物としては、酸化防止剤、熱安定剤、艶消し剤、顔料、紫外線吸収剤、光安定剤などや、本発明に用いる溶液に溶解する他のポリマー、例えば、ポリアクリロニトリル、セルロース等が挙げられる。

【0019】

本発明のポリケトン溶液の製造方法としては、特に制限はないが、以下好ましい例を挙げて説明する。

本発明のポリケトン溶液は、繰り返し単位の90重量%以上が一酸化炭素とオレフィンとが交互共重合したポリケトンを、少なくとも1種のハロゲン化亜鉛と、更に該ハロゲン化亜鉛以外の金属塩であって50℃の水に1重量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩を含有する水溶液に攪拌しながら一気にあるいは数回に分けて添加し、その後攪拌操作を続けて実質的に完全溶解させて製造する。溶解するポリケトンの形態としては、粉、チップ等特に制限はないが、溶解速度、重合過程で生成したゲル化物量が少ないという観点から粉末が好ましい。

【0020】

溶解する時の温度は特に制限はないが、溶解速度、溶剤の安定性の観点から通常は5～90℃、好ましくは30～80℃の範囲で溶解することが好ましい。金属の種類、組み合わせによっては、添加した金属塩それ自体や、あるいは2種もしくはそれ以上の金属塩が互いに反応して生成する金属塩や錯体が、温度を下げると結晶化し析出する場合がある。そのような場合は、結晶が析出しない温度で溶解、紡糸を行うことが重要である。また、溶解は得られたポリケトン溶液に気泡が入らないように、減圧下で溶解することが好ましい。減圧の程度は特に制限はないが、700torr以下が好ましく、更に好ましくは100torr以下、最も好ましくは50torr以下である。

溶解方法としては、例えば攪拌羽根による攪拌、1軸または2軸押出機を用いた攪拌、超音波を用いた攪拌等、公知の方法が適用できる。

こうして得られたポリケトン溶液は、ごみ、ゲル化物、少量の未溶解ポリマ

一、触媒残さ等を除去するために、必要に応じてフィルターで濾過して均質な溶液とする。

【0021】

本発明のポリケトンの溶液は湿式紡糸を行うことで、強度、弾性率に優れた繊維が得られる。すなわち、ポリケトンの溶液を紡口口金から押し出し、続いて得られた繊維状物から実質的にハロゲン化亜鉛及び該ハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1重量%以上溶解する金属塩を除去した後、0～300℃の範囲で延伸して高性能の繊維を製造する。該繊維状物から上記金属塩を除去する方法としては、例えば本発明で用いる溶剤よりもポリケトンに対して溶解性の低い溶剤（凝固溶剤ともいう）に押し出す方法が好ましい。このような溶解性の低い溶剤としては、本発明に用いた溶剤より濃度の低い金属塩溶液が好ましく、特に水、酸性水溶液、アルカリ水溶液等が好ましく用いられる。該繊維状物を凝固溶剤に通す場合は、一定速度で引っ張りながら通すことが好ましい。この時の速度としては、特に制限はないが0.001～1000m/minの範囲である。こうして上記金属塩を除去された繊維は、一旦巻き取った後に乾燥してから、あるいは巻き取らずに乾燥させて、あるいは乾燥させながら、あるいは乾燥前に1.1倍以上、好ましくは3倍以上、更には6倍以上の延伸を行って延伸糸を得る。延伸は、延伸のしやすさから0～300℃、好ましくは150～300℃の温度で、1段もしくは多段で延伸することができる。

【0022】

【実施例】

本発明を以下の実施例等により更に詳しく説明するが、これらは本発明の範囲をなんら限定するものではない。

本発明、特に実施例の説明中に用いられる各測定値の測定方法は、次の通りである。

(1) 極限粘度

極限粘度 $[\eta]$ は、次の定義式に基づいて求めた。

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (T - t) / (t \cdot C)$$

$$C \rightarrow 0$$

定義式中の t 及び T は、純度 98% 以上のヘキサフルオロイソプロパノール溶媒、及び該溶媒に溶解したポリケトンの希薄溶液の 25℃ での粘度管の流過時間である。また、 C は上記溶媒 100 ml 中のグラム単位による溶質重量値である。

(2) 溶液粘度

溶液粘度は、東京計器（株）の B 型粘度計を用い、No. 6 のローターを用い、1 rpm のローター速度で求めた。

(3) 繊維の強力、強度、伸度、弾性率

繊維の強伸度は、JIS-L-1013 に準じて測定した。

【0023】

【実施例 1～9、比較例 1】

極限粘度 7.0 の ECO（エチレン／一酸化炭素の完全交互コポリマー（構造式（1）において、 R が $-CH_2CH_2-$ である）を用い、ポリマー濃度 7 重量% で 80℃ を越えないように、表 1 に示す溶剤組成の塩化亜鉛を主成分とする水溶液に攪拌しながら溶解した。溶解はいずれの場合も 30 分以内に完了した。その後、得られた溶液の溶液粘度を測定した。得られた溶液粘度、溶液の色調を表 1 に示す。塩化ナトリウム、塩化カルシウム、硫酸ナトリウム、塩化バリウムはいずれも 50℃ で水に 1 重量% 以上溶解するが、これらを含む水溶液を溶媒とすると（実施例 1～9）、これらを用いない場合（比較例 1）と比較して溶液粘度（80℃ で測定）が大きく低下していることがわかる。また、実施例 1～9 の溶液を室温で放置していても大きく着色は進行しなかったが、比較例 1 では着色が進行し、数日後には褐色となった。尚、実施例 1～9 のポリマー溶液を大量の水に落とし、十分洗浄して金属塩を完全に除去しポリマーを回収した。回収されたポリマーの極限粘度はほぼ 7.0 であり、また赤外吸収スペクトル、NMR スペクトルを測定したところ、原料のポリマーに変化はなかった。このことは実施例 1～9 に示した水溶液は、ポリケトンの溶剤になり得ることを示すものである。

【0024】

【比較例 2】

塩化亜鉛 65 重量%の水溶液には極限粘度 7.0 のポリケトン完全に溶解させることはできなかった。これに対し、実施例 1～6、8、9 の水溶液は、塩化亜鉛量が 65 重量%以下であるにもかかわらずいずれも優れた溶解性を示す。また、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化バリウム水溶液は、どのような塩濃度にしてもポリケトン溶解させることはできない。従って、塩化亜鉛と添加塩との組み合わせがポリケトンの溶解性を向上させることがわかった。

【0025】

【表 1】

表 1 ポリケトンの溶液特性

実施例	添加塩	溶剤組成 (重量比) ZnCl ₂ /添加塩/水	溶液粘度 (ポイズ)	色
1	塩化ナトリウム	65/10/25	700	淡黄色
2	塩化ナトリウム	60/15/25	600	淡黄色
3	塩化ナトリウム	55/20/25	900	淡黄色
4	塩化カルシウム	65/10/25	900	淡黄色
5	塩化カルシウム	60/15/25	1400	淡黄色
6	塩化カルシウム	57.5/17.5/25	1800	淡黄色
7	硫酸ナトリウム	70/5/25	2400	淡黄色
8	塩化バリウム	55/20/25	900	淡黄色
9	塩化バリウム	50/25/25	1300	淡黄色
比較例				
1	なし	75/0/25	2600	黄色
2	なし	65/0/35	完溶せず	—

【0026】

【実施例 10】

実施例 1 及び比較例 1 のポリケトンの溶液を用い、20 個の紡口径 0.16 mm の紡口から吐出線速度 6.2 m/min で押し出し、エアギャップ長 20 mm を通過させ、そのまま水の凝固浴を通し、更に 2% の硫酸洗浄浴を通した後、更に水洗し巻き取った。巻き取った繊維はいずれの場合もポリマー量の約 400 倍の水を含んでいた。この凝固糸の力学物性を測定したところ、実施例 1 の場合は

強力 52 g、伸度 115%であり、比較例 1 の場合は強力 21 g、伸度 35%であった。このように、塩化亜鉛のみを含む水溶液を用いた場合には、凝固系のタフネスが低いので、紡糸の途中で糸切れが生じた。これに対し、実施例 1 のポリマー溶液を用いた場合には、糸切れもなく安定な紡糸が達成された。また、実施例 1 のポリマー溶液から得た凝固糸を 100℃で乾燥後、215℃で 10 倍延伸したところ、強度 10 g/d、伸度 4%、弾性率 300 g/d の高強度、高弾性率繊維が得られた。また、得られた繊維のは若干黄色示す程度であった。ちなみに、比較例 1 のポリケトンの溶液から得られた繊維はかなり黄色であった。

【0027】

【比較例 3】

塩化亜鉛／塩化アンモニウム／水（重量比で 65／10／25）からなる水溶液に実施例 1 で用いたポリケトンの溶解を試みた。しかしながら、この溶液には、ポリケトンは完全に溶解しなかった。また、水溶液部分はしばらく時間が経つと、褐色に変色した。

【0028】

【発明の効果】

本発明は、ハロゲン化亜鉛と、該ハロゲン化亜鉛以外であって 50℃の水に 1 重量%以上溶解する少なくとも 1 種の金属塩を含有した水溶液に溶解せしめたポリケトンの溶液、及びそれを用いて得られる繊維を提供することができた。本発明のポリケトンの溶液は、塩化亜鉛のみからなる水溶液から得られるポリケトンの溶液と比較して、

- ① 溶液粘度が大幅に低下するので、より高ポリマー濃度での紡糸が可能となり、これは繊維の生産性の大幅な向上に繋がった、
 - ② 凝固糸の強度が強いので、紡糸過程での糸切れが少なくなり、安定紡糸が達成できた、
 - ③ ポリマー溶液の着色の程度が少なく、その結果得られた繊維の着色割合が少なくなった、
- 等の効果を奏した。

本発明のポリケトンの溶液は、優れた湿式成形性を有しているので、繊維製造

はもちろんのこと、フィルム成形、微粉末製造等にも極めて有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 繰り返し単位の90重量%以上が一酸化炭素とオレフィンの交互共重合体であるポリケトンの溶液において、溶剤が少なくとも1種のハロゲン化亜鉛と、更に該ハロゲン化亜鉛以外の金属塩であって50℃の水に1重量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩を含有した水溶液であることを特徴とするポリケトン溶液。

【効果】 ポリケトンを高濃度に溶解させても溶液粘度が低く、高濃度ポリマー溶液を用いることにより生産性の高い湿式紡糸が可能となるのと同時に、得られた繊維は着色の程度が低く、強度、弾性率に優れる、湿式紡糸に最適なポリケトン溶液を提供できた。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000033]

1. 変更年月日 1990年 8月16日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
氏 名 旭化成工業株式会社
